

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | |
|--|---|--|
| (51) International Patent Classification ⁶ : C09K 13/00 | A1 | (11) International Publication Number: WO 98/04646 (43) International Publication Date: 5 February 1998 (05.02.98) |
| (21) International Application Number: PCT/US97/12220 (22) International Filing Date: 21 July 1997 (21.07.97) (30) Priority Data: 60/023,299 26 July 1996 (26.07.96) US (60) Parent Application or Grant (63) Related by Continuation US 60/023,299 (CIP) Filed on 25 July 1996 (25.07.96) (71) Applicant (for all designated States except US): EKC TECHNOLOGY, INC. [US/US]; 2520 Barrington Court, Hayward, CA 94040-1163 (US). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): SMALL, Robert, J. [US/US]; 11418 Rampart Drive, Dublin, CA 94568 (US). MCGHEE, Laurence [GB/GB]; 37 Craigielea Road, Duntocher, Clydebanks G81 6HS (GB). MALONEY, David, John [US/US]; 818 Dana Circle, Livermore, CA 94550 (US). PETERSON, Mary, Louise [US/US]; 1212 Cloud Avenue, Menlo Park, CA 94025 (US). | (74) Agents: HIGGINS, Willis, E.; Cooley Godward LLP, Five Palo Alto Square, 3000 El Camino Real, Palo Alto, CA 94306-2155 (US) et al. (81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With international search report. | |
| (54) Title: CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITION AND PROCESS | | |
| (57) Abstract <p>A composition for chemical mechanical polishing includes a slurry. A sufficient amount of a selectively oxidizing and reducing compound is provided in the composition to produce a differential removal of a metal and a dielectric material. A pH adjusting compounds adjusts the pH of the composition to provide a pH that makes the selectively oxidizing and reducing compound provide the differential removal of the metal and the dielectric material. A composition for chemical mechanical polishing is improved by including an effective amount for chemical mechanical polishing of a hydroxylamine compound, ammonium persulfate, a compound which is an indirect source of hydrogen peroxide, a peracetic acid or periodic acid. A method for chemical mechanical polishing comprises applying a slurry to a metal and dielectric material surface to produce mechanical removal of the metal and the dielectric material. A selectively oxidizing and reducing compound is applied to produce a differential removal of the metal and the dielectric material. The pH of the slurry and the selectively oxidizing and reducing compound is adjusted to provide the differential removal of the metal and the dielectric material. A method for chemical mechanical polishing comprises applying a slurry to a metal and dielectric material surface to produce mechanical removal of the metal and the dielectric material, and an effective amount for chemical mechanical polishing of a hydroxylamine compound, ammonium persulfate, a compound which is an indirect source of hydrogen peroxide, a peracetic acid or periodic acid.</p> | | |

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表 2000-501771

(P 2000-501771A)

(43) 公表日 平成12年2月15日(2000. 2. 15)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) |
|----------------------------|--------|----------------|--------------------------|
| C 0 9 K 13/00 | | C 0 9 K 13/00 | |
| H 0 1 L 21/304 | 6 2 2 | H 0 1 L 21/304 | 6 2 2 D |
| | 21/306 | C 2 3 F 1/14 | |
| // C 2 3 F 1/14 | | H 0 1 L 21/306 | M |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求

(全 4 4 頁)

| | |
|---------------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平10-508852 |
| (86) (22) 出願日 | 平成9年7月21日(1997. 7. 21) |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成10年3月26日(1998. 3. 26) |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US97/12220 |
| (87) 国際公開番号 | W098/04646 |
| (87) 国際公開日 | 平成10年2月5日(1998. 2. 5) |
| (31) 優先権主張番号 | 60/023, 299 |
| (32) 優先日 | 平成8年7月26日(1996. 7. 26) |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (U S) |

| | |
|----------|---|
| (71) 出願人 | イーケイシー テクノロジー インコーポ レイテッド アメリカ合衆国 カリフォルニア州 940 40-1163 ヘイワード パーリントン コ ート 2520 |
| (72) 発明者 | スモール ロバート ジェイ アメリカ合衆国 カリフォルニア州 945 68 ダブリン ラムパート ドライブ 1 1418 |
| (74) 代理人 | 弁理士 中村 稔 (外6名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨組成物及び化学機械研磨方法

(57) 【要約】

化学機械研磨用組成物はスラリーを含む。充分な量の選択的酸化還元化合物が組成物中に用意されて金属及び誘電体の差別的除去を生じる。pH調節化合物が組成物のpHを調節して選択的酸化還元化合物に金属と誘電体の差別的除去を与えるようにするpHを与える。化学機械研磨用組成物は化学機械研磨に有効な量の水ドロキシルアミン化合物、過硫酸アンモニウム、過酸化水素の間接源である化合物、過酢酸または過ヨウ素酸を含むことにより改良される。化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じることを含む。選択的酸化還元化合物が適用されて金属と誘電体の差別的除去を生じる。スラリー及び選択的酸化還元化合物のpHが調節されて、金属及び誘電体の差別的除去を与える。化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じ、そして化学機械研磨に有効な量の水ドロキシルアミン化合物、過硫酸アンモニウム、過酸化水素の間接源である化合物、過酢酸または過ヨウ素酸を適用することを含む。

【特許請求の範囲】

1. スラリー、金属と誘電体の差別的除去を生じるのに十分な量の選択的酸化還元化合物、及び組成物のpHを調節して、選択的酸化還元化合物に金属と誘電体の差別的除去を与えるようにするpHを与えるpH調節化合物を含むことを特徴とする化学機械研磨用組成物。
2. 選択的酸化還元化合物がヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン塩を含む請求の範囲第1項に記載の組成物。
3. アンモニウムペルオキシ化合物を更に含む請求の範囲第2項に記載の組成物。
4. アンモニウムペルオキシ化合物がペルオキシニ硫酸アンモニウムである請求の範囲第3項に記載の組成物。
5. 化学機械研磨用組成物において、化学機械研磨に有効な量のヒドロキシルアミン化合物を含むことを特徴とする組成物。
6. ヒドロキシルアミン化合物がヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン塩を含む請求の範囲第5項に記載の化学機械研磨用組成物。
7. ヒドロキシルアミン塩がヒドロキシルアミン硝酸塩を含む請求の範囲第6項に記載の化学機械研磨用組成物。
8. キレート剤を更に含む請求の範囲第5項に記載の化学機械研磨用組成物。
9. キレート剤がアルキルβ-ジケトン、アルキレン四酢酸、芳香族フェノールアルデヒド、ビス(ヒドロキシプロピル)ヒドロキシルアミン、アニスアルデヒド、αヒドロキシイソ酪酸、芳香族二酸素化合物、カテコール化合物または没食子酸化合物である請求の範囲第8項に記載の化学機械研磨用組成物。
10. ノニオン系表面活性剤、カチオン系表面活性剤またはアニオン系表面活性剤を更に含む請求の範囲第5項に記載の化学機械研磨用組成物。
11. 表面活性剤がオクチルフェニルポリエチレンである請求の範囲第10項に記載の化学機械研磨用組成物。
12. ニフッ化アンモニウムを更に含む請求の範囲第5項に記載の化学機械研磨用組成物。
13. 高分子電解質を更に含む請求の範囲第5項に記載の化学機械研磨用組成物。

14. 過酸化水素を更に含む請求の範囲第5項に記載の化学機械研磨用組成物。
15. 化学機械研磨用組成物において、化学機械研磨に有効な量の過硫酸アンモニウムを含むことを特徴とする化学機械研磨用組成物。
16. 有機酸を更に含む請求の範囲第15項に記載の化学機械研磨用組成物。
17. 有機酸がマロン酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸またはシュウ酸である請求の範囲第15項に記載の化学機械研磨用組成物。
18. 酸化化合物を更に含む請求の範囲第15項に記載の化学機械研磨用組成物。
19. 酸化化合物がペルオキシモノ硫酸、ペルオキシモノ硫酸カリウム、ペルオキシモノ硫酸塩またはマロンアミドを含む請求の範囲第18項に記載の化学機械研磨用組成物。
20. 過ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸リチウム、ヨウ素酸カリウムまたは過ヨウ素酸を更に含む請求の範囲第15項に記載の化学機械研磨用組成物。
21. 化学機械研磨用組成物において、化学機械研磨に有効な量の過酸化水素の間接源である化合物を含むことを特徴とする化学機械研磨用組成物。
22. 過酸化水素の間接源が過ホウ酸塩、ペルオキシヒドレート、尿素過酸化水素錯体である請求の範囲第21項に記載の化学機械研磨用組成物。
23. 化学機械研磨用組成物において、化学機械研磨に有効な量の過酢酸を含むことを特徴とする化学機械研磨用組成物。
24. 化学機械研磨用組成物において、化学機械研磨に有効な量の過ヨウ素酸を含むことを特徴とする化学機械研磨用組成物。
25. スラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じ、選択的酸化還元化合物を適用して金属及び誘電体の差別的除去を生じ、そしてスラリー及び選択的酸化還元化合物のpHを調節して金属及び誘電体の差別的除去を得ることを特徴とする化学機械研磨方法。
26. スラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じ、そして化学機械研磨に有効な量のヒドロキシルアミン化合物を適用することを特徴とする化学機械研磨方法。
27. スラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じ、そして化学機械研磨に有効な量の過硫酸アンモニウムを適用することを特徴と

する化学機械研磨方法。

28. スラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じ、そして化学機械研磨に有効な量の過酸化水素の間接源である化合物を適用することを特徴とする化学機械研磨方法。

29. スラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じ、そして化学機械研磨に有効な量の過酢酸を適用することを特徴とする化学機械研磨方法。

30. スラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械除去を生じ、そして化学機械研磨に有効な量の過ヨウ素酸を適用することを特徴とする化学機械研磨方法。

【発明の詳細な説明】

化学機械研磨組成物及び化学機械研磨方法

関連出願の相互参照

この出願は1996年7月26日に提出された米国特許仮出願第60/023,299号の一部継続出願である。

序論

技術分野

本発明は半導体ウェハの化学機械研磨または平面化(planarization)のための改良された組成物及び方法に関する。更に詳しくは、本発明は最新の集積回路加工の厳格な要件を満たすように適応されるこのような組成物及び方法に関する。

背景

化学機械研磨(または平面化)(CMP)は半導体工業の急速に成長している部門である。CMPはウェハ表面(通常の数メートル寸法に代えて領域のミリメートル数)に広域平面化を与える。この平面性(planarity)は誘電体(絶縁体)及び金属基板によるウェハの被覆を改良し、リソグラフィ、エッチング及び蒸着方法の許容範囲を増大する。多数の装置会社及び消耗品製造業者(スラリー、研磨パッド、等)が市場に参入している。

CMPは過去十年にわたって発展しており、層間誘電体(ILD)の平面化及び多層金属(MLM)構造に適していた。1980年代中に、IBMはCMPプロセスに関する基礎を開発した。従来(そして依然として多くの加工業(fabs)で現在使用されている)、プラズマエッチングもしくは反応性イオンエッチング(RIE)、SOG(“スピン・オン・ガラス”)、または、例えば、ホウ素リンスピン・オン・ガラス(BPSG)によるリフローが局所平面化の或る型を達成するための唯一の方法であった。広域平面化はチップ全体を取扱い、一方、“局所”平面化は通常約50平方ミクロンの領域をカバーするにすぎない。

1991年のサンタ・クララ、CAにおけるVMIC会議で、IBMはCMPプロセスに関する最初のデータを提示した。1993年のVMIC会議で、IBMは銅ダマセン(damascene)

(絶縁体トレンチに金属ラインを設ける) プロセスがCMP 加工程によるMLM 要件について実施可能であることを示した。1995年に、最初のタングステン研磨スラリーが商業化された。

半導体工業に関する国立技術ロードマップ(1994)は、0.35ミクロンの特徴サイズを有する現行のコンピューターチップが2001年に0.18ミクロンの特徴サイズに減少されることを示す。DRAMチップは1ギガビットのメモリーを有し、典型的なCPU は1300万のトランジスタ/cm²を有するであろう(現在、それらは400 万を含むにすぎない)。金属層(ワイヤ)の数は現在の2-3 から5-6 に増加し、操作周波数(これは現在200 MHz である)は500 MHz に増加するであろう。これはウエハチップの三次元構造が電気信号の遅れを減少する必要を増大するであろう。現在、約840 メートルの“ワイヤ/チップ”があるが、2001年までに(かなりの設計変化がない場合)、典型的なチップは10,000メートルを有するであろう。ワイヤのこの長さはチップの速度性能をひどく悪化するであろう。

現在のウエハCD(臨界寸法)に必要とされる広域平面化は焦点の深度を改良し、良好な薄い金属膜蒸着及びステップ被覆をもたらし、続いてウエハ歩留りを増大し、コスト/装置を低減する。現在、それは現行の制限された平面化プロセスで約114ドル/層/ウエハのコストになると推定される(1996年)。形状寸法が0.35ミクロンより小さくなるので、良好なリソグラフィーに関する平面性要件が重要になる。CMP は多金属レベル及びダマセンプロセスについて必須ではないとしても重要になりつつある。

CMP プロセスは研磨媒体及び表面材料を研削する(削り取る)研磨パッドの存在下で回転プラテン上のウエハの簡単な回転であることが明らかであろう。実際に、CMP プロセスは二つのパートのメカニズムであると考えられる。工程の一つはその材料の表面を化学的に改質することからなり、次いで最後の工程で、変化された材料が機械研削により除去される。そのプロセスの挑戦は基板の化学侵食及び研削の速度を調節し、しかも所望の特性に有意な損傷を生じないで有害なウエハ特性を除去するための高い選択性(優先性)を維持することである。CMP プロセスは調節された腐食プロセスに極めて似ている。

追加される複雑さは、実際にウエハが、可撓性である極めて薄い基板上で全て

つくられる、広く異なる機械特性、電気特性及び化学特性を有する材料の複雑なサンドイッチであることである。

CMP プロセスは金属構造“ディッシング(dishing)”及び酸化物腐食に影響する構造パターン密度に非常に感受性である。大きい領域の特性は小さい領域の特性よりも遅く平面化される。

CMP に関する最近のSEMICON/サウスウェスト95技術プログラムで、“金属CMPはサブミクロンの深さの集積回路中の導体規定に主要なプロセスになる機会を有する”ことが述べられた。それがそうなるかどうかは、競合コストで成功裏の集積プロセスフローを達成する際のCMP 技術の相対的な成功に依存する。

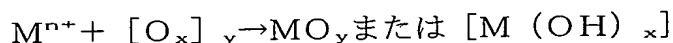
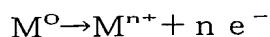
スラリー：CMP は酸化ケイ素、BPSG、及び窒化ケイ素そしてまた金属膜の誘電体間レベル(IDL)の平面化に成功裏に適用されていた。現在研究されている金属膜はタングステン(W)、アルミニウム(Al)及び銅(Cu)である。

研磨スラリーはCMP プロセスの重要な部分である。研磨スラリーは通常水溶液中の研磨材懸濁液（シリカ、アルミナ等）からなる。研磨材の型及びサイズ、溶液pH及び酸化化学反応の存在（または不在）がCMP プロセスの成功に非常に重要である。

金属CMP スラリーはウエハの誘電特性と較べて望ましくない金属を除去するのに高い選択性を有する必要がある。金属除去速度は金属プラグの過度の“ディッシング”または酸化物基板の腐食を生じないで1700～3500 Å/分であるべきである。

酸化物CMP は同様の要件及び1700 Å/分に近似する研磨速度を有する。

金属研磨：研磨のこの型は金属表面の酸化及びその後のエマルジョンスラリーによる酸化物表面の研磨に頼る。このメカニズムにおいて、化学反応のpHが重要である。一般式は以下のとおりである（M＝金属原子）。



理想的な条件下で、金属酸化物(MO_y)の生成速度(V_f)は酸化物研磨の速度(V_p)に等しいであろう($V_f = V_p$)。pHが低すぎる場合（酸性）、化学

物質が酸化物に迅速に侵入し、金属を攻撃することができ ($V_F < V_P$)、こうして更なる酸化物生成を生じないで金属を露出する。これは、高い位置及びくぼみ中にある全ての金属表面が同じ速度で除去されることを意味する。表面の平面化は得られない。これは金属プラグコネクタを平面化表面の下にへこませ (ディッシング)、これが最終的に不十分なステップ被覆そしておそらく不十分な接点抵抗をもたらすであろう。

pHが高すぎる場合 (アルカリ性)、酸化物層は化学物質に対し不透過性になることがあり、金属が不動態になり ($V_F > V_P$)、金属研磨速度が遅くなる。酸化物に対する金属研磨選択性は金属の型に応じて一般に20~100:1 の範囲である。タングステン金属は金属対酸化物について>50:1 の選択性を有し、銅は>140:1の金属対酸化物選択性を有し得る。エッチング速度は7000 Å/分までであり得る。化学拡散速度及び金属酸化物表面の型が成功裏の平面化プロセスにとって重要である。詳細なメカニズムがカウフマンにより提案されていた。

実際に、低いpH及び例の金属CMP プロセスで使用される高度に腐食性の酸化剤 (硝酸第二鉄) が研磨装置で腐食問題を生じた。現在、金属研磨工程に使用される酸化剤は硝酸から過酸化水素、硝酸セシウム溶液及び硝酸第二鉄溶液更にはシアン化第二鉄溶液に至る範囲であった。化学安定性の問題のために、多くのスラリーが使用の時点で作られ、それは貯蔵寿命が殆どないか、または全くないことを意味する。

金属平面化は、安定であり、かつ移動イオン汚染に寄与せず、装置を汚さず、スラリー組成及びスラリー粒子分布に影響せず、かつ一般に環境にやさしい酸化試薬を必要とする。現在の過酸化水素系はスラリーと予備混合される時に安定ではなく、それ故、別のポンプ輸送系で研磨装置に送出され、使用の時点で混合される必要がある。硝酸第二鉄系は低pHを必要とし、研磨装置を汚すことが知られている。また、ヨウ素酸カリウム系は特別な取扱いを必要とする。

CMP の出現領域は銅ダマセンプロセスを取り扱うであろう。銅金属相互接続 (ワイヤ) がAlと較べてその良好な導電性のために必要とされるであろう。銅による一つの重大な欠点は通常の操作条件下でシリカ中のその容易な拡散である。銅ダマセンプロセスはこの銅拡散を防止するためにバリヤー層を必要とするであ

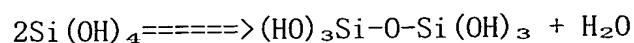
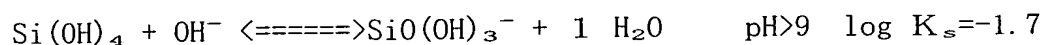
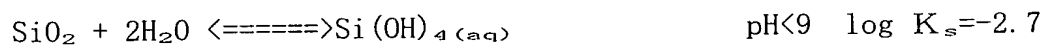
ろう。

ダマセンプロセスにおいて、“ライン”またはトレンチが誘電体間層にエッチングされ、次いでこれらのトレンチの壁がバリヤー材料で被覆される。これらの材料はその他の材料の中でTa、Ta₂N₅、TiまたはTiNを含むことができる。次いで銅金属が無電解メッキもしくは電極メッキ、またはPVD方法もしくはCVD方法により付着される。次いでトレンチの上の過剰の銅が化学機械研磨により除去される。CMPプロセスの困難な部分は過剰の銅を除去しないこと（“ディッシング”）であり、これは誘電体間層の下の銅金属を除去するであろう。

銅金属のCMPは広いpH範囲（2～12）にわたって行い得る。銅に関するプールベダイアグラムは、銅が中性溶液または塩基性溶液中でのみ不動態化（酸化物層）し得ることを示す。酸溶液中では、インヒビター、即ち、ベンゾトリアゾール(BTA)がCMPプロセスに使用される化学反応から等方性エッチング効果を調節するのに通常必要とされる。CMP研究の多くは種々のpH範囲で過酸化水素を用いて行われていた。

或るCMP研究は、銅錯体を生成する能力のために水酸化アンモニウムを用いて行われていたが、銅及びチタン並びに酸化ケイ素の間の不十分な選択性の問題がある。

層間誘電体（酸化物）研磨：最近、ILD(酸化物)CMPを使用するエンジニアのグループがCMP加工要件を優先にするように求められた。重大な関心は表面損傷（引っ掻き等）、続いてウエハ（研磨）非一様性（ウエハ内及びウエハ間）、次いで研磨速度そして最後に平面性であった。メカニズムが依然として開発されているが、研磨プロセスは二つの同時のプロセス：表面の塑性変形を伴う機械的過程、及びシラノール結合を形成する水酸化物(OH⁻)による化学侵食を伴うことが明らかである。



スラリー（コロイド懸濁液）中では、pHが重要であり、酸化ケイ素系について、それは10～11.5の範囲にあることを必要とする。現在、CMP 使用者は水酸化ナトリウムで“緩衝”された酸化ケイ素をベースとするスラリーを使用しているが、今では水酸化カリウム溶液または水酸化アンモニウム溶液で配合されている。エッチング速度は1700 Å／分付近であり得る。

pHが高すぎる場合、多核種が予測できない様式で沈殿し始めるかもしれない。また、縮合プロセスがSi結合を形成する可能性がある。

エッチング速度及び最終表面状態に影響するケイ素表面のその他の重要な特徴（金属汚染そしておそらく微小の引っ掻き）がある。上記のように、典型的なケイ素表面は中性条件または塩基性条件下でOH基で終端される（覆われる）。ケイ素表面は親水性である（その表面は“湿潤性”である）。これらの基は表面を幾つかの可能な化学現象または物理吸着現象に活性化する。Si-OH 基は弱酸効果を与え、これが塩の生成を可能にし、プロトン(H⁺)を種々の金属に交換する（イオン交換樹脂と同様）。また、これらのSi-O⁻及びSi-OH はAl、Fe、Cu、Sn及びCaを錯生成するためのリガンドとして作用することができる。勿論、その表面は非常に双極性であり、こうして静電電荷がそのバルク溶液のpH、イオン濃度及び電荷に応じて蓄積し、または消失し得る。この蓄積された表面電荷がゼータ電位として測定し得る。

酸化物層の下層のシリカ(Si)表面が過度の積極的な研磨プロセスのために露出される場合、これは電気化学的問題を生じ得る。何となれば、シリカはCu、Au、Pt、Pb、Hg及びAgにシリカ表面を“メッキ”させる適度の酸化還元電位を有するからである。また、光への暴露がCuについて酸化還元反応に影響するであろう。光は半導体Si材料中で電子を“発生”し、次いでこれが銅イオンをCu⁰に還元する。

後洗浄プロセス： ILD プロセス及び金属研磨プロセスの両方は最終的に最終洗浄工程を通過して痕跡のスラリー及び化学物質を除去する必要がある。そのプロセスは簡単であることが明らかであり、即ち、ブラシスクラップ及びリンスサイクルであるが、そのプロセスが単面、二面スクラッピング、単一ウエハ加工も

しくはバッチ加工、噴霧装置または更には浸漬タンクを伴うべきかどうかを測定するためにはかなりの努力が増やされている。最近、後洗浄CMPを研究しているエンジニアリンググループはウエハ洗浄性（スラリー及びパッド粒子並びに金属汚染から）を後洗浄工程における最も重要な出来事としてランクした。プロセス信頼性及び欠陥計測学が関係するその他の二つの重要な領域であった。

残留粒子レベルは約1粒子/20cm²であり、これらの粒子の90%が>0.2ミクロンサイズより小さい。0.35ミクロンのライン幅は0.035以下の粒子の除去を必要とするであろう。不完全な粒子除去はウエハ歩留りを低下するであろう。低い欠陥（引っ掻き）レベル及び許容し得る平面性がまた非常に重要であろう。

殆どの加工業者(fabs)は後洗浄CMP工程についてそれら自体のインハウス技術を開発していた。“化学”の殆どは水酸化アンモニウムまたはHFを添加したDI水を伴い、一方、幾つかの加工業者はフロントエンドプロセスに従来使用された通常のRCA SC-1 (NH₄OH:H₂O₂:H₂O) 洗浄工程及びSC-2 (HCl:H₂O₂:H₂O) 洗浄工程を使用している。

ウエハ表面から不純物（粒子及び／またはイオン）を除去するのに五つのメカニズムがある。

- ・ 溶剤による物理的脱着：少数の強く吸着された物質を大容積の弱く吸着される溶剤で置換する（表面電荷の相互作用を変化させる）。
- ・ 表面電荷を酸または塩基で変化させる：Si-OH基またはM-OH基は酸中でプロトン化でき（正にされ）、またはプロトンを除去することにより塩基で負にされる。
- ・ イオン競合：酸を添加することにより吸着された金属イオンを除去する（即ち、イオン交換）。
- ・ 不純物の酸化または分解：金属、有機物質またはスラリー粒子の表面の酸化が不純物と基板表面の間の化学結合を変化するであろう。その化学反応は酸化還元化学または遊離基によるものであってもよい。
- ・ 表面のエッチング：不純物及び基板表面の或る厚さが溶解される。

発明の要約

本発明の第一局面によれば、化学機械研磨用組成物はスラリーを含む。充分な量の選択的酸化還元化合物が組成物中に用意されて金属及び誘電体の差別的除去を生じる。pH調節化合物が組成物のpHを調節して、選択的酸化還元化合物が金属及び誘電体の差別的除去を与えるようにするpHを与える。

本発明の第二局面によれば、化学機械研磨用組成物が化学機械研磨に有効な量のヒドロキシルアミン化合物を含むことにより改良される。

本発明の第三局面によれば、化学機械研磨用組成物が過硫酸アンモニウムを含むことにより改良される。

本発明の第四局面によれば、化学機械研磨用組成物が過酸化水素の間接源である化合物を含むことにより改良される。

本発明の第五局面によれば、化学機械研磨用組成物が過酢酸を含むことにより改良される。

本発明の第六局面によれば、化学機械研磨用組成物が過ヨウ素酸を含むことにより改良される。

本発明の第七局面によれば、化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械的除去を生じることを含む。選択的酸化還元化合物が適用されて金属及び誘電体の差別的除去を生じる。スラリー及び選択的酸化還元化合物のpHが金属及び誘電体の差別的除去を与えるように調節される。

本発明の第八局面によれば、化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械的除去を生じ、化学機械研磨に有効な量のヒドロキシルアミン化合物を適用することを含む。

本発明の第九局面によれば、化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械的除去を生じ、化学機械研磨に有効な量の過硫酸アンモニウムを適用することを含む。

本発明の第十局面によれば、化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械的除去を生じ、化学機械研磨に有効な量の過酸化水素の間接源である化合物を適用することを含む。

本発明の第十一局面によれば、化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体

表面に適用して金属及び誘電体の機械的除去を生じ、化学機械研磨に有効な量の過酢酸を適用することを含む。

本発明の第十二局面によれば、化学機械研磨方法はスラリーを金属及び誘電体表面に適用して金属及び誘電体の機械的除去を生じ、化学機械研磨に有効な量の過ヨウ素酸を適用することを含む。

図面の簡単な説明

図 1 及び図 2 は本発明の理解に有益な銅及び金属に関するプールベダイヤグラムである。

発明の詳細な説明

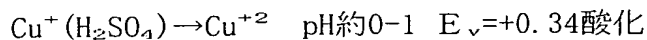
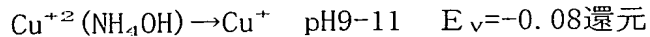
今や、CMP は新しい成長期に入っていることが明らかであり、これが優位性の新しい群を強調する。これらの優位性は金属及び絶縁層中の CMP 欠陥を除去すること、ウエハ中及びウエハ間の良好な平面性、使用混合の時点；一般の後 CMP 洗浄を回避する予備混合濃厚物並びに高い研磨選択性を含む。また、環境、健康及び安全性の問題点がある。これらの問題点は(1)良好な蒸気取扱い（または蒸気取扱いに関する低減された要件）、(2)可能なスラリー循環（または一層環境にやさしい使用済スラリー残渣）、(3)研磨材とともに使用するために一層安定な化学物質及び(4)研磨工程中の良好な終点検出 (EPD) である。

本発明はスラリー中の研磨材の組成または型（スラリー粒子サイズ、形状、粒度分布、固形分%）に取り組むものではない。しかし、スラリーは追加の実験により改良し得る多数のその他の成分（酸化剤、安定剤等）を有する。これらの成分として、溶液 pH、化学及び薬品の型並びにスラリー純度が挙げられる。この提案された発明は化学物質及びその可能な pH、ゼータ電位、接触角（“湿潤”）及びその他の関連効果に集中する。

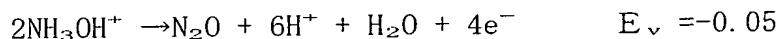
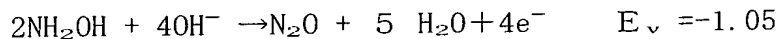
本発明の第一期は異なる pH 条件下のヒドロキシルアミン (HDA) 及びヒドロキシルアミン誘導体（その塩化物、硫酸塩、硝酸塩またはその他の塩）に基づく CMP 化学の理解に集中する。HDA (NH_2OH) はその酸化還元化学においてヒドラジン (NH_2NH_2) と過酸化水素 (H_2O_2) の混成と考えられる。HDA は一層選択的（調節可能）

な酸化還元剤である。この二重の能力は pH を酸媒体から塩基媒体にシフトするこ

とにより得られる。即ち、



過酸化水素（酸性）及びHDA（酸及び塩基中）に関する酸化還元電位（SHEにおける E_v ）が示される。



幸いにも、少ない金属イオンが0酸化状態に還元され、これが金属粒子によるウエハ表面の汚染を避けるためにCMP プロセスで重要である。また、過酸化水素研磨系は非常に安定ではなく、痕跡量の遷移金属により容易に分解される。現在、CMP 消耗品供給業者は2成分送出系—スラリー用の1成分と過酸化物用の第二成分を有する必要がある。

酸化還元剤であることの他に、HDA はアンモニアのように $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Cu}(x)_2 \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む多くの金属との複塩を生成することができる。

ヒドロキシルアミン型化合物を使用することの別の重要な利点はそれらの分解生成物である。溶液pH及び金属イオン並びに濃度に依存して、HDA は水、窒素、アンモニア及び N_2O に分解するであろう。窒素の生成は8より上のpHで遅い内部酸化還元反応により起こる。

金属研磨： CMP プロセスについて現在研究されている金属として、Al、Cu、及びWが挙げられる。プールベダイヤグラムは種々の研磨速度（腐食）について最良の領域（ E_v 対pH）を調べるのに使用し得る。2金属系または合金系は化学活性の同じ領域を有しないであろう。また、このデータを使用して、一種の金属の研磨速度の選択性が同じウエハで別の金属（または酸化物もしくは窒化物物質）よりもかなり大きいようにCMP 研磨条件を選ぶことが可能になるかもしれない。プールベダイヤグラムはウエハ表面に現れる全ての金属、酸化物、窒化物及びその他の材料（それらが利用できるか否かを問わない）について得られる。ダイヤ

グラムをオーバーレイすることにより、一種の材料について腐食性であり、一方、他の材料について不動態化し得るpH領域をおおよそ測定することができる。これは高い選択性を探究するのに有益である一つの手段であり得る。図1はCuに関するプールベダイヤグラムを示す。熱力学的データに基くこのダイヤグラムは、銅、酸化第一銅(I)及び酸化第二銅(II)が本発明者らの世界の酸化還元環境中で一緒に存在し得ることを示す（傾斜している平行な破線により描かれる）。また、このデータは、これらの3種の化合物のいずれもが約6.8 未満のpH及び約0.2 ボルトよりも上の酸化電位で存在することができず、これらの化合物の全てが溶解することを示す。

更に高いpH値では、3種の化合物が種々の陰イオン($\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及び CuO_2^-)を含んで水溶液中に存在することができる。

本発明は、CMP 方法を使用して、HDA またはその塩の使用が銅を除去するのに使用し得ることを提案する。化学に基くHDA の使用の利点は、その酸化電位 ($E_v = -1.05$ ボルト) が更に酸性の環境（更に低いpH）を必要とする通常の化学よりも高いpHでCuを除去することを可能にすることである。

DI水中10%のヒドロキシルアミン硝酸塩を用いる最近の実験は、300 ÅのTi金属層の上の3000 Åの銅金属がpH 3、約100 Å/分、pH 4、約125 Å/分及びpH 5、約1000 Å/分できれいに除去し得ることを示した。これは正確にはプールベダイヤグラムから予想されたpH効果の逆であり、酸化電位の結果である。

遊離塩基ヒドロキシルアミン（DI水中5%）が同型の銅ウエハで試験された場合、エッチング速度が100 Å/分の速度を有する10%の水酸化アンモニウムと比較して75 Å/分に低下した。水酸化アンモニウム溶液は銅を非常に遅く溶解することが知られているが、酸化剤（空気または酸素）が導入される場合、そのエッチング速度が全く測定可能であり得る。ヒドロキシルアミン溶液は還元媒体であり、こうして銅エッチングが更に遅い。そのデータは、HDA が非常に調節された（遅い）エッチング速度について使用し得ることを示す。

図2はアルミニウム金属に関するプールベダイヤグラムを示す。そのデータは、純粋な金属Alが通常の酸化還元レジメ中に存在することができないが、酸化物被覆物としてのみ存在することを示す。4～10のpHでは、この酸化物層は溶解し

な

いであろう。

ブランケットAl金属ウエハを用いる実験は、Al金属及びその酸化物層が4または10のpHでHANを使用することにより除去し得ることを再度示すべきである。何となれば、金属層が研磨される前に酸化物層を除去することが必要であるからである。濃度範囲は0.5重量%から10重量%まで変化するであろう。

HDA 及びその精製についての本発明者らの理解は、ウエハの表面から移動イオン（ナトリウムイオン、カリウムイオン、鉄イオン及びその他の遷移金属イオン）を除去することを助けるHDA の能力についての特有の理解を本発明者らに与えた。CMP プロセスの全ての期がウエハ表面上の移動金属イオン及び遷移金属イオンの濃度を最小にすることが重要である。

キレート剤、例えば、アルキルβ-ジケトン（2，4-ペンタンジオン等）もしくはEDTAまたは芳香族フェノールアルデヒド（サリチルアルデヒド等）或いはその他の薬剤を添加することが可能である。これらの成分は2 ppm から15重量%までの範囲の濃度で添加し得る。更に高い濃度が使用し得るが、これらのキレート剤はチップの構造に“メッキ”することがあり、またはあらゆる化学の有効性を変化する可能性がある。ケトンをベースとする系はヒドロキシルアミンをベースとする生成物と反応してそれら自体で良好なキレート剤であるオキシム誘導体を生成するかもしれない。

その他の薬剤として、キレート剤としてのビス（ヒドロキシプロピル）ヒドロキシルアミン、アニスアルデヒドまたはαヒドロキシイソ酪酸が挙げられる。また、その他の化合物は芳香族二酸素化合物、ベンゾイン及びベンジルであってもよい。

最近報告された水溶性鉄キレート剤は、HDA をベースとする化学に使用でき、有望な結果を示すべきであるオートレンソックス (TRENSOX) である。

カテコール及びカテコール誘導体が（モノ陰イオンまたはジ陰イオンのために）高pH条件で良好なキレート剤であることが知られているが、少ない研究が酸性条件下でこのクラスの化合物で行われていたにすぎない。カテコールがpH3-5 で

アルミニウムと錯生成するという論文がある。

また、没食子酸が温和な酸性条件下で或る種の3～12族金属(IUPAC命名法)と

錯生成力を有し得る別の化合物である。化合物のカテコール及び没食子酸ファミリーが腐食抑制化合物(“高”濃度、即ち、0.5～15-20重量%)、またはppm～0.5重量%の範囲で金属キレート剤として作用することができる。

多くの酸素化化合物(フェノール、アルコール、或る種の有機酸等)について、酸素原子が金属表面で空位を満たしていることが重要である。これらの空位は不十分に組織化された表面酸化物膜のために形成され、かつ/またはそのpHが反応を遅延し、またはその他の陰イオンが膜一様性に干渉する。化学環境があまりにも攻撃的である場合、表面に吸収される腐食抑制剤は表面から解離されるが、それとともに金属イオンを運ぶであろう。腐食抑制剤は攻撃種の出現を与えることができる。

HDAをベースとする化学のその他の利点は環境面、安全性面及び健康面である。HDAは塩基性条件下で水、窒素、及び小濃度のNH₃に分解する。HDAはその他の窒素含有化合物、例えば、有機アミンと較べて軽度のアルカリ性である。酸性条件下で、ヒドロキシルアミン化合物は水溶液中で非常に安定である。

CMP使用者は潜在的な移動イオン汚染のために水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムで作業することを好まない。多くの使用者は移動イオン問題の同じ大きさを有さず、かつ低い表面張力(良好な表面接触)を有する水酸化アンモニウムに切り替えていた。水酸化アンモニウムによる主な問題は非常に有効な換気系を必要とするその臭気である。

別の重要な領域はスラリーのゼータ電位を理解し、そして可能な場合にそれを調節することである。ゼータ電位は溶液中の夫々の粒子のまわりに存在する静電二重層イオン(陰イオン及び陽イオン)の相互作用の静電気電位測定である。粒子の型、即ち、アルミナ、シリカ、二酸化マンガン等、及び溶液pHに依存してゼータ電位は正または負であってもよい。不十分に設計されたスラリーはスラリー粒子の沈降をもたらすゼータ電位を有し得る。これはCNP研磨プロセス中のその性能に非常に有害であり得る。

ゼータ電位の別の測定は粒子に関する等電点(IEP)である。IEP は、ゼータ電位値が0であるpHである。化学組成及び源がIEP に有意な効果を有するであろう。幾つかの選択された値：酸化アルミニウム粒子は3.8 ～9.4 で変化することがで

き、一方、酸化ケイ素は1.5 ～3.7の狭い範囲を有する。

或る種の金属残渣IEP 値は TiO_2 について9.5 であり、一方、タングステンはおよそ約1である。このような値の広い範囲は最終的にウエハ表面に付着し得る粒子のゼータ電位を調節する化学を開発するように重大な挑戦をもたらす。

別の関心事は、スラリー及び金属粒子並びにウエハの間のゼータ電位が、粒子がウエハ表面に吸引され、付着するようなものであることである。これは、後CMP洗浄工程が付着している粒子を除去することを必要とするであろう。

ヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン塩は酸化還元反応または表面の末端基との通常の化学反応により粒子表面と反応することができる。HDA 化学はpHを調節することにより化学的に“同調”でき、依然として金属CMPについて活性であるので(上記のCu理論を参照のこと)、これは溶液スラリーゼータ電位に影響する広いプロセスウィンドーを本発明者らに与えるであろう。この効果に関する濃度はHDA の単一電荷のために1～10重量%であるべきである。

ゼータ電位を変化する別法は表面活性剤(ノニオン系、カチオン系またはアニオン系)を使用してウエハの表面電荷を低下することである。ヒドロキシルアミン化学は適当な表面活性剤と整合し得る。pH9.5 でオクチルフェノールポリエチレン(9-10 エチレンオキサイド単位)を用いる実験は表面張力を低下し、また表面粗さを低下した。アニオン系表面活性剤が正のゼータ電位を有する粒子について使用し得る。

酸化物研磨： 現在平面化される膜の幾つかとして、TEOS、BPSG、PSG 及びSO G が挙げられる。CMP のこの領域は成熟されていたが、9.5 ～10.5の“緩衝” pH、及び低い移動イオン濃度(Na 及びK)でのEKCのHDA(50%のヒドロキシルアミン)化学が現在の酸化ケイ素スラリーに重要な新しい化学であり得る。

HDA 遊離塩基物質はシリカスラリーで種々のpH(7-11)で試験されるべきである

。そのスラリーに使用されるHDA の量は約2～10%であるべきである。SIMSデータは、移動イオン含量が一定に留まり、または減少されたことを示すべきである。

また、水酸化アンモニウム溶液はケイ素表面を研磨するが、研磨プロセスからの蒸気が有効な方法で取り扱われる（除去される）必要がある。HDA 化学は同じ臭気の強さを有しない。

酸化物CMP スラリーについてヒュームドシリカにアンモニウム塩を6-9 のpH範囲で添加した研究は驚くべき結果を示す。高いpH（約9）が酸化ケイ素を速く研磨すると予想されるが（Si結合に対する塩基の従来の化学侵食）、ハヤシらはpH 6で0.1 モルのアンモニウム塩溶液（塩化物、硫酸塩等）で酸化物を除去するのに著しい成功を遂げていた。pH 7でさえも、その速度はpH 9よりも速かった。これらの結果は粒子及び酸化物表面に“スラッシュ”を形成する粒子凝集（ヒュームドシリカのゼータ電位を変えることによる電気二重層の変化）を示唆する。また、残留粒子含量は6”ウエハについて 5×10^5 から 2×10^3 に低下されることが注目された。この濃度範囲または更に小さい濃度範囲のヒドロキシルアミンが研磨速度に同様の効果を有するべきではないことに根拠はない。塩の二つのグループの間のpKb は異なり、これが再度本発明者らをして研磨速度を“精密同調”させるであろう。

一つの理論は、コロイドシリカがpHに非常に感受性であり、不十分なアルカリイオンの存在のために8付近のpH値で凝集を受けることである。

二フッ化アンモニウムは上記マトリックスで評価すべき別の重要な成分である。二酸化ケイ素はpHに応じて幾つかの溶解度領域を有する。低濃度（ $>1 \times 10^{-3}$ モル）かつ低pH(4-6)の二フッ化アンモニウムがシリカ構造を溶解するための“ウィンドー”を拡大するのに有効であり得る。この化学領域がILD について全く新しいCMP 加工を開拓するかもしれない。濃度範囲はかなり狭く、即ち、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである必要がある。更に高い濃度では、化学物質が非常に迅速なエッチングで通常のHFエッチング媒体(4-7のpH範囲で)として作用し始める。

一つの重要な領域は酸化物／窒化物系の研磨及び酸化物対窒化物の高い選択性

を得ることができることである。窒化物は酸化ケイ素型化合物への遅い酸化を受けることが明らかであり、この化合物が通常の酸化物研磨プロセスを受ける。これは所望の研磨選択性を低下する。

HDA 遊離塩基は飽和窒素溶液であり、その遊離塩基が酸素と反応し、こうして非常に不十分な酸化電位を有する溶液を生じるので、窒化物構造は容易に侵食されないことが可能である。こうして、酸化物対窒化物研磨選択性が高められるべきである。

また、研究は、HDA 溶液が必要とされるCMP 条件で安定であるかどうか、そして種々のその他の酸化ケイ素系(SOG、TEOS、BPSG 等)中に高められた選択性があるか否かを測定することに向けられるであろう。

後CMP 洗浄： ウエハ表面の化学的性質(親水性または疎水性)は研磨工程後に粒子をウエハ表面から除去するのに必要な方法及び溶液の型に影響するであろう。ウエハ表面に関する粒子電荷は粒子を有効に除去する化学の型を決めるであろう。粒子のゼータ電位及びこの値に関する溶液pHの効果が理解される必要があるであろう。アルミナ粒子は酸性条件で除去し得るが、酸化ケイ素物質は塩基性溶液を必要とする。

同時に、溶液添加剤を使用して金属汚染物質をウエハ表面から除去することが有利であるべきである。後洗浄操作からのウエハに関する残留粒子含量及び金属汚染レベルの研究はこの情報とHDA 溶液pH及び添加剤のレベルの相関関係を可能にする。これらの添加剤として、水溶性クラウンエーテル及び特定の金属キレート剤または緩衝クエン酸溶液が挙げられるであろう。

HDA 及びHDA 関連化合物はpH及び酸化還元化学により粒子及びウエハ表面に影響し得るが、これらの化学種は分子当たり単一のイオン電荷を有するにすぎない(分子のサイズについてかなりの電荷密度が関係するが)。高度に帯電された化合物である“高分子電解質”を添加することにより粒子付近またはウエハ上の静電二重層を強化することが必要であるかもしれない。通常、高分子電解質は粒子と一緒に凝集するように“強制”するのに十分に高い濃度で使用される。本発明において、本発明者らは十分な高分子電解質を添加して粒子を互いに反発させ、

ウエハ表面から離れるように促したいと欲するにすぎない。これは後CMP 洗浄工程を増進するであろう。この効果に関する濃度は1 ppm から10重量%までの範囲であり得る。

また、CMP 用途に使用でき、単独で、またはヒドロキシルアミン及びその塩を含むその他の化学物質と組み合わせて使用し得る酸化還元試薬の幾つかのその他の型がある。

本発明の別の局面によれば、CMP 方法を使用して、過硫酸アンモニウム（ペルオキシ二硫酸アンモニウム）がAl、銅またはタングステンを除去するのに使用し得る。過硫酸アンモニウムは銅金属膜を電子部品ボードから剥離するのに使用されていたが、この物質は非常に調節された方法でCuを除去するのに使用されていなかった。本発明者らは、この化学がCMP プロセス条件下でAl金属を研磨するのに使用されることを知らない。

タングステンCMP プロセスはタングステン酸($WO_4^{=}$)イオンにより作用することが明らかである。現行のCMP プロセスは酸性条件下の硝酸第二鉄または過酸化水素に基いているが、この種を得るための別の実施可能な経路はW金属を塩基性条件下で酸化剤で酸化することである。タングステン酸塩はpH>6で最高の溶解度を有すべきである。

通常、過硫酸アンモニウム溶液は2～3の範囲のpHを有する。本発明は、酸化溶液のpHを高いpHに調節することにより、得られる溶液がW金属膜を研磨するのに非常に有効であることを説明する。

実施例

以下の非限定実施例は本発明者らにより意図される最良の方法を表し、本発明を更に説明する。これらの実施例において、溶液化学を以下のようにして試験した。

実施例 1

試験： 過硫酸アンモニウムの溶液を調製し、次いで5%のアルミナスラリーに添加した。pHを使用直前にNaOHで調節した。

CMP 実験は33rpm 及び2 psi で10,000 Åのタングステンウエハによるものであ

った。パッドはロジテック (Logitech) P5M 研磨機のロデル (Rodell) RC 1000 であった。アルミナスラリーのみによるベースライン研磨実験は、ロジテックとIPEC/We-
-stech 工業サイズCMP 研磨機の間に8X~10X 研磨係数があることを測定した。

| | | |
|-------|-------|-----------|
| 10%溶液 | pH 3 | 除去速度112 Å |
| 10%溶液 | pH6 | 除去速度105 Å |
| 10%溶液 | pH7.7 | 除去速度196 Å |
| 10%溶液 | pH7.9 | 除去速度198 Å |
| 5 %溶液 | pH 9 | 除去速度176 Å |

7.9 付近のpHで最大値があることが明らかであることに注目のこと。

実施例 2

試験：試験された別の組成物は種々の濃度のマロン酸(MA)を含む過硫酸アンモニウム(APS)を含んでいた。pHを水酸化ナトリウムで調節した。水酸化アンモニウムは窒素及び水に酸化されるであろう。

| APS | MA | pH | エッチング速度 (Å/分) |
|-----|-------|-----|---------------|
| 10% | 1 % | 6 | 162 |
| 10% | 1 % | 8.1 | 460 |
| 10% | 0.4 % | 8 | 291 |
| 5 % | 1 % | 8.8 | 265 |
| 10% | 0 % | 8 | 162 |

最良のエッチング速度が8より上のpHで見られ、マロン酸が5 %、1 %のMA溶液(265 Å/分)と較べて正の効果(10%のAPS、0 %のMA、エッチング速度162 Å/分)を有することに注目のこと。

CMP プロセスに使用し得る酸化剤に添加し得るその他の添加剤がある。これらの添加剤として、シュウ酸、乳酸、グルコン酸、マロンアミド、及びクエン酸が挙げられる。これらの有機酸は平面化溶液のpHより低いpKa を有するべきである。これらの酸をそれらの相当する陰イオン形態で有することが望ましく、これら

が最も有効なキレート化種であるべきである。

マロン酸($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$)の他に、APS がその他の有機酸：コハク酸($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)、酒石酸($\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$)、クエン酸($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)、及びシュウ酸($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$)と組み合わせられた場合にW CMPに有効に使用し得る。

酸化溶液のpHを調節するのに使用し得る塩基として、中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム及びイミダゾールが挙げられる。

含まれるその他の潜在的な酸化剤化合物がある。

ペルオキシモノ硫酸(カロ酸)(H_2SO_5)またはその塩が非常に強い酸化剤である($E^\circ = -1.44\text{V}$)。その酸形態は硫酸と同様の解離定数で一つのプロトンを有し、一方、第二プロトンはわずかに9.4 のpKa を有する。

実施例 3

市販品カロート(Caroat)(カロ酸のカリウム塩を含むカリウムペルオキシモノ硫酸化合物；実験式 $2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$)は低pHで水系中で良好な酸化剤であるが、APS と組み合わせられると、それは高pH値でW CMPに有望な結果を示す。カロートはデグッサ・コーポレーションの登録製品である。下記の除去速度は、5%のアルミナスラリー(50部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、100mL/分の化学液添加速度、及び20mL/分のスラリー添加速度による、3" ウエハ(10,000 Å のスパッタリングされたW)に関するロジテックPM5 研磨機(33 rpm、12" IC1000 Åパッド、2 psig)に関するものである。

| APS (100当たりの部数) | カロート (100当たりの部数) | pH | 除去速度 (Å/分) |
|--------------------|---------------------|-----|---------------|
| 10 | 1.0 | 5.5 | 90 |
| 10 | 1.0 | 7.5 | 139 |
| 10 | 1.0 | 8.7 | 349 |

結論： APS とカロートの間の相互作用がW除去速度を増進し、除去速度が

5.5～8.7 の範囲にわたって次第に増加するpHで増加する。

オキシソ、ペルオキシモノ硫酸塩はpH安定性の広い範囲（2～6及び12）でペルオキシモノ硫酸塩と同様の通常の電極電位を有する。この物質は約4.5 %の“活性”酸素を有する。

実施例 4

マロンアミド($\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CONH}_2$)と組み合わせられたAPS は、5 %のアルミナスラリー（50部の10%のアルミナ+90%の水スラリー）、90mL/分の化学液添加速度、及び20mL/分のスラリー添加速度で、3” ウエハ(10,000 ÅのスパッタリングされたW) に関してロジテックPM5 研磨機(33 rpm、12” IC1000パッド、2 psig)を使用して、APS + マロン酸のW除去速度に匹敵するW除去速度を示す。

| APS (100当たりの部数) | マロンアミド (100当たりの部数) | pH | 除去速度 (Å/分) |
|--------------------|-----------------------|-----|---------------|
| 5 | 0 | 9.0 | 176 |
| 10 | 1.0 | 9.0 | 429 |
| 10 | 2.5 | 8.9 | 385 |
| 10 | 2.0 | 7.9 | 250 |
| 10 | 0 | 7.9 | 198 |

結論： マロンアミドは水系中でAPS と組み合わせられた時にAPS 単独のW除去速度よりもW除去速度を増進する。

過酸化水素の使用が金属CMP 分野で公知であるが、それはスラリー混合物と混合された時に不十分な長期安定性に問題がある。CMP 使用者は研磨機での使用の直前まで過酸化水素溶液をスラリーから分離することによりこの問題に対する調節をしていた。これは、CMP 使用者がウエハ当たりのCMP コストに直接影響する所有権のコストを増大する二重分配系を有する必要があることを意味する。

本発明の別の局面によれば、過ホウ酸ナトリウム四水和物の如き過ホウ酸塩が過酸化水素の間接源である良好な化合物である。過ホウ酸塩は10.5%の活性酸素

含量を有する。この化合物は過酸化水素とは異なる安定性を有し、それ故、CMP

金属エッチング用途に重要な化合物であり得る。過ホウ酸塩の乾燥形態が洗剤配合物、歯みがき粉及び入れ歯クリーナーを含む多くの漂白用途に使用される。

過ホウ酸ナトリウムの低い溶解性のために、それはまたスラリーまたはコスラリー成分として使用し得る。これはCMP プロセスに非常に有益であり得る。何となれば、その化学は研磨材として作用するだけでなく、酸化剤として作用するからである。その低い溶解性だけでなく、金属／金属酸化物との直接の接触が更に良好なエッチング調節を与え得る。

炭酸ナトリウムペルオキシヒドレート ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) の如きその他の化合物が約14重量%の活性酸素を含む。また、この化合物は過酸化水素よりも良好な安定性を有し、それ故、金属CMP に重要な物質であり得る。

試験： ブランケットA1金属 (5000 Å) ウエハによる実験は、5重量%のヒドロキシルアミン溶液が金属の2 Å／分を除去するが、5重量%の過炭酸ナトリウムが6.4 Å／分を除去することを示した。研磨条件は3” ウエハに対し33 rpm及び2psi の圧力でポリテックス (Politex) フェルト布を用いるロジテクP5M 研磨機によるものであった。スラリーを試験中に使用しなかった。

実施例 5

ブランケットW金属 (10,000 Å) ウエハによる実験は、10重量%のヒドロキシルアミン溶液が金属の3.3 Å／分を除去するが、5重量%の過炭酸ナトリウムが168 Å／分を除去することを示した。また、実験は、2重量%の硝酸第二鉄溶液が金属のわずかに34 Å／分を除去することを示した。研磨条件は3” ウエハに対し33 rpm及び2 psi の圧力でポリテックスフェルト布を用いるロジテクP5M 研磨機によるものであった。スラリーを試験中に使用しなかった。

本発明の更に別の局面によれば、重要である別の化合物はスラリー系への酸化化学の更に調節された導入を可能にする尿素過酸化水素錯体であろう。

実施例 6

ブランケットW金属 (10,000 Å) ウエハによる実験は、5重量%のアルミナスラリーを含む15重量%の過酸化水素溶液が金属の109 Å／分を除去するが、わずかに2重量%のアルミナスラリーを含む2重量%の尿素過酸化水素が83 Å／分を

除去することを示した。7倍に希薄な溶液及び少ないスラリーが過酸化水素溶液と殆ど同じ多くの金属を除去することは重要である。研磨条件は3” ウエハに対し33 rpm及び2 psi の圧力でポリテックスフェルト布を用いるロジテクP5M 研磨機によるものであった。

薬品のこの組み合わせは一般に環境に“やさしい”廃棄生成物（尿素及び酸素）を生じるであろう。

本発明の更に別の局面によれば、タングステンまたは銅金属の平面化に有効なその他の市販の酸化剤は過酢酸である。分解生成物は酸素及び酢酸（ビネガー）のみを含む。

試験： ブランケットW金属（10,000 Å）ウエハによる実験は、5重量%のアルミナスラリーを含む15重量%の過酸化水素溶液が金属の109 Å／分を除去するが、わずかに2重量%のアルミナスラリーを含む3.5重量%の過酢酸が166 Å／分を除去することを示した。4倍に希薄な溶液及び少ないスラリーが過酸化水素溶液よりも50%多い金属を除去することは重要である。研磨条件は3” ウエハに対し33rpm及び2 psi の圧力でポリテックスフェルト布を用いるロジテクP5M 研磨機によるものであった。

本発明の更に別の局面によれば、別の特異な考えは2種の異なる化学物質をブレンドして相乗相互作用を得ることである。ブレンドし得る二つの可能な薬品は過酸化水素及びヒドロキシルアミンである。

実施例 7

ブランケットW金属（10,000 Å）ウエハによる実験は、5重量%のアルミナスラリーを含む15重量%の過酸化水素溶液が金属の109 Å／分を除去するが、わずかに5重量%のアルミナスラリーを含む10%のヒドロキシルアミンと混合された10重量%の H_2O_2 が731 Å／分を除去することを示した。pHを8.7 に調節した。研磨条件は3” ウエハに対し33 rpm及び2 psi の圧力でポリテックスフェルト布を用いるロジテクP5M 研磨機によるものであった。

実施例 8

ブランケットW金属（10,000 Å）ウエハによる実験は、10重量%のヒドロキシ

ルアミン溶液が金属の3.3 Å/分を除去するが、5重量%の H_2O_2 及び5重量%のヒドロキシルアミン(pH7.5)が380 Å/分を除去することを示した。また、実験は、2重量%の硝酸第二鉄溶液が金属のわずかに34 Å/分を除去することを示した。研磨条件は3" ウエハに対し33 rpm及び2 psi の圧力でポリテックスフェルト布を用いるロジテックP5M 研磨機によるものであった。スラリーを試験中に使用しなかった。

本発明の別の局面は2種の異なる化学物質をブレンドして相乗相互作用を得ることである。ブレンドし得る二つの可能な薬品は過硫酸アンモニウム及び過ヨウ素酸カリウムである。過ヨウ素酸カリウムはヨウ素酸カリウムと較べて高い酸化レベルを有する。

実施例9

ブランケットW金属 (10,000 Å) ウエハによる実験は、5重量%のアルミナスラリーを含む10重量%の過硫酸アンモニウム溶液が金属の162 Å/分を除去するが (pH8)、わずかに5重量%のアルミナスラリーを含む2%の KIO_4 と混合された10重量%の過硫酸アンモニウムが637 Å/分を除去することを示した。pHを6.9に調節した。

2重量%のヨウ素酸カリウム (KIO_3) を過硫酸アンモニウム溶液に代えて使用した場合、その研磨速度が246 Å/分に低下した。研磨条件は3" ウエハに対し33rpm及び2 psi の圧力でポリテックスフェルト布を用いるロジテックP5M 研磨機によるものであった。

本発明の別の局面において、先の局面と同様の化学はタングステンを研磨するために過硫酸アンモニウム (APS) と過ヨウ素酸 (過ヨウ素酸カリウムではない) の間の相互作用を使用する。

実施例10

Wの除去速度は、1%または2.5%のアルミナ (10または25部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、pHを調節するための0-3部の NH_4OH 、50-100mL/分の化学液/スラリー添加速度で一緒に組み合わせられた化学液及びスラリー、並びにロジテックP5M 研磨機 (33 rpm、12" IC1000パッド、2 psi) を使用して、スパッタ

リングされたW (10,000 Å) で被覆された3” ウエハについてAPS を含まない水中の過ヨウ素酸(H_5IO_6)のpHにつれて一般に増加する。

| アルミナ (100当たりの部数) | 過ヨウ素酸 (100当たりの部数) | pH | 除去速度 (Å/分) |
|---------------------|----------------------|-----|---------------|
| 1.0 | 2.0 | 1.4 | 130 |
| 1.0 | 2.0 | 1.9 | 274 |
| 1.0 | 2.0 | 2.1 | 326 |
| 2.5 | 2.0 | 2.5 | 252 |
| 2.5 | 2.0 | 6.8 | 426 |

結論： タングステン除去速度は過ヨウ素酸の一定濃度で1～7のpH範囲にわたって高いpH値で増加する。

実施例11

APS に添加された水中の過ヨウ素酸はpH 1 でAPS 単独よりもWの除去速度を増加する。ロジテックP5M 研磨機(33 rpm、12” IC1000パッド、2 psi)、3” ウエハ (10,000 ÅのスパッタリングされたW)、pHを調節するための0-3部の NH_4OH 、1%のアルミナ (10部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、及び100mL/分の化学液/スラリー添加速度を使用して、10部のAPS とともに使用される過ヨウ素酸の量を増加すると、W除去速度をまた増加する。

| APS (100当たりの部数) | 過ヨウ素酸 (100当たりの部数) | pH | 除去速度 (Å/分) |
|--------------------|----------------------|-----|---------------|
| 0 | 2.0 | 2.4 | 130 |
| 10 | 2.0 | 1.1 | 386 |
| 10 | 0.5 | 3.5 | 118 |
| 10 | 2.0 | 5.2 | 388 |
| 10 | 0 | 6 | 112 |

結論： APS 及び過ヨウ素酸が一緒に使用される場合に、W除去速度を増進す

る相乗効果がある。増加された除去速度が 1 ～ 7 の pH 範囲にわたって観察される。

実施例12

pHを調節するための0-3 部の NH_4OH 、3” ウエハ (10,000 Å のスパッタリングされたW) を研磨する直前に化学液に添加された2.5 %のアルミナ (25部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、100mL/分の化学液/スラリー添加速度及びロジテックP5M 研磨機 (33 rpm、12” IC1000パッド、2 psi) を使用して、一定の除去速度がAPS を含まない過ヨウ素酸/ NH_4OH /水系中で数日にわたって観察された。

| 時間 (日数) | 過ヨウ素酸 (100当たりの部数) | 除去速度 (Å/分) |
|---------|----------------------|---------------|
| 0 | 2.0 | 252 |
| 3 | 2.0 | 255 |

結論： 過ヨウ素酸は単独で使用された時に非常に良好な研磨速度を有し、過酸化水素と違って、数日にわたって良好な化学安定性を有する。

実施例13

水性過ヨウ素酸系に関する除去速度の比較が3” ウエハ (10,000 Å のスパッタリ

ングされたW) を用いるロジテック研磨機 (2 psi) と 200mm のウエハ (10,000 Å のスパッタリングされたW) を用いるストラスボー (Strasbaugh) 6EC 研磨機 (5-7 psi) の間で示される。操作条件は pH6-7、2.5 %のアルミナ (25部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、APS なし、ストラスボー6EC (40-50 rpm、SUBA IVパッドの上の22” 多孔IC1000) について200mL/分の化学液/スラリー添加速度及びロジテックP5M (33 rpm、12” IC1000パッド) について100 mL/分の化学液/スラリー添加速度であった。その比較は、大きなストラスボー研磨機を使用して測定された除去速度が小さいロジテック研磨機を使用して得られた除去速度より 6 ～ 8.6 倍大きいことを示唆する。

| 過ヨウ素酸 (100当たりの部数) | pH | 下向きの力 (psig) | テーブル速度 (rpm) | 研磨機 | 除去速度 (Å/分) |
|----------------------|-----|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| 2.0 | 6.8 | 2 | 33 | ロジテクP5M | 426 |
| 2.0 | 6 | 5 | 40 | ストラスボー 6EC | 2535 |
| 2.0 | 6 | 5 | 40 | ストラスボー 6EC | 2727 |
| 2.0 | 6 | 5 | 50 | ストラスボー | 3174 |
| 2.0 | 6 | 7 | 50 | ストラスボー 6EC | 3666 |

結論： W研磨に関するこれらの結果は、ロジテク平面化装置(planarizer)対ストラスボー6EC の如き平面化装置を使用して測定した除去速度を比較する時、除去速度が6～8.6 の係数だけスケールアップされる必要があることを示す。

本発明の最後の二つの局面について発展させて、本発明者らは過ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸カリウム(KIO_4)及び過ヨウ素酸リチウム(LiH_4IO_6)並びに1997年4月17日付けのワングらの公開されたPCT 出願W0 97 13,889に使用されたヨウ素酸カリウム(KIO_3)について研磨速度の比較を行った。 KIO_4 系は KIO_3 系よりもWについて高い除去速度を有することが判明した。W除去速度は、 KIO_4 及びAPS を相乗的

に組み合わせる時に増進され、過ヨウ素酸K及び過ヨウ素酸Liの両方が中性に近いpHレジメでWを酸化するのに使用されてもよく、こうして非常に低いpH CMP系と関連する腐食問題を回避し得る。過ヨウ素酸K及び過ヨウ素酸LiとAPS の混合物中で、高い比率のLi:Kを有する系が高いW除去速度を与える。

実施例14

ロジテクP5M 研磨機(33 rpmN 12" IC1000パッド、2 psi)、3" ウエハ (10,000 ÅのスパッタリングされたW)、5%のアルミナ (50部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、並びに90mL/分の化学液添加速度、及び20mL/分のスラリー添加速度による化学液及びスラリーの別々の添加を使用して、水中の KIO_3 へのAPS

の添加はW除去速度を増加し、またAPS に添加される KIO_3 の量を増加すると、5.8～7.8 のpH範囲(0-3部のNaOHにより調節されたpH) にわたってW除去速度を増加する。

| APS (100当たりの部数) | KIO_3 (100当たりの部数) | pH | 除去速度 (Å/分) |
|--------------------|-------------------------------|-----|---------------|
| 0 | 2.0 | 7.0 | 193 |
| 10 | 2.0 | 7.2 | 246 |
| 10 | 2.0 | 5.8 | 208 |
| 10 | 5.0 | 7.2 | 339 |
| 10 | 5.0 | 7.8 | 350 |

結論： KIO_3 へのAPS の添加はW除去速度を増加し、組み合わせられたAPS/ KIO_3 /水系のpHの上昇はW除去速度を増加し、またその組み合わせられた系中の KIO_3 の濃度の増加はW除去速度を増加する。

実施例15

上記と同じ研磨パラメーターで、水性過ヨウ素酸カリウム(KIO_4)はまたAPS と組み合わせられた時に相乗効果を示し、更にヨウ素酸カリウム系よりもWについて

大きな除去速度を示す。NaOH(0-3部) を使用してpHを調節した。操作条件は、ロジテクP5H 研磨機(33 rpm、12" IC1000パッド、2 psi)、3" ウエハ (10,000 Å のスパッタリングされたW)、5 %のアルミナ (50部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、並びに90mL/分の化学液添加速度、及び20mL/分のスラリー添加速度を使用することを含んでいた。

| APS (100当たりの部数) | KIO_4 (100当たりの部数) | pH | 除去速度 (Å/分) |
|--------------------|-------------------------------|-----|---------------|
| 0 | 0.2 | 7.9 | 142 |
| 10 | 0.2 | 7.7 | 405 |
| 10 | 2.0 (過飽和溶液) | 6.9 | 637 |

結論： APS と KIO_4 の間の相乗効果が中性付近の pH で W 除去速度を増進する。

実施例16

過ヨウ素酸Liと過ヨウ素酸Kの混合物はLi:Kの高い比率について改良された除去速度を示す。また、下記の表に注目されるpHの効果がある。pHを上昇すると、除去速度を増加した。研磨パラメーターは、ロジテックP5M 研磨機 (33 rpm、12" IC1000パッド、2 psi)、3" ウエハ (10,000 Å のスパッタリングされたW)、1 % のアルミナ (10部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、並びに100mL/分の化学液/スラリー添加速度に関するものである。

| APS (100当たりの部数) | LiH_4IO_6 (100当たりの部数) | KIO_4 (100当たりの部数) | pH | 除去速度 (Å/分) |
|--------------------|----------------------------|------------------------|-----|---------------|
| 10 | 0.4 | 0.0 | 7.2 | 382 |
| 10 | 0.3 | 0.1 | 7.2 | 215 |
| 10 | 0.2 | 0.2 | 6.5 | 175 |
| 10 | 0.1 | 0.3 | 6.1 | 170 |

結論： 水性APS 系への過ヨウ素酸Li及び/または過ヨウ素酸Kの添加は中性付近のpHでW除去速度を増進する。混合過ヨウ素酸Li/過ヨウ素酸K+APS 系中で、Li:Kの高い比率は中性付近のpHで高いW除去速度を与える。

実施例17

10部のAPS +0.4部の過ヨウ素酸Liを使用するタングステン除去速度はアルミナスラリーと組み合わせられた時に数日の期間にわたって安定である。pHを調節しなかったが、試験の経過中にpH6.4 ~7.6 で中性付近に留まった。ロジテックP5M 研磨機 (33 rpm、12" IC1000パッド、2 psi)、3" ウエハ (10,000 Å のスパッタリングされたW)、5 % のアルミナ (50部の10%のアルミナ+90%の水スラリー)、及び100mL/分の化学液/スラリー添加速度を使用して、研磨を行った。

| 時間 (日数) | 除去速度 (Å/分) |
|---------|------------|
| 1 | 208 |

| | |
|----|-----|
| 7 | 244 |
| 15 | 218 |

結論： アルミナスラリーと組み合わせられた時でさえも、APS/LiH₄IO₆/水系は2週間よりも長くにわたって高く、かつ安定な除去速度を有し、酸性硝酸第二鉄／水アルミナ系（これは使用時点で組み合わせられる必要がある）よりも良好な貯蔵寿命を与える。

実施例18

500 mlの量の2種の比較の化学溶液を磁気攪拌棒を備えた600 mlのビーカーに夫々入れた。第一の過硫酸アンモニウム溶液は3.1のpHを有する合計1000部の溶液を得るための脱イオン水中の114部の過硫酸アンモニウムからなっていた。第二の硝酸第二鉄(III)溶液は1.5のpHを有する合計1000部の溶液を得るための脱イオン水に溶解された40部の硝酸第二鉄(III)ナノ水和物からなっていた。これらの溶液を以下のようにして室温でシリコンウエハで試験した。

300 ÅのTi付着層及び3000 ÅのスパッタリングされたCuを有する3インチウエハを使用した。選ばれた時間間隔で、ウエハサンプルを除去し、DI水ですすぎ、次いで窒素ガスで乾燥させた。通常の4点プローブを使用して金属膜の厚さを測定した。エッチング速度は以下のとおりであった。

| | |
|------------|----------|
| 過硫酸アンモニウム | 3000 Å／分 |
| 硝酸第二鉄(III) | 1287 Å／分 |

最低のpH（更に酸性）を有する化学液、即ち、硝酸第二鉄(III)溶液はCuを最も速くエッチングすることが予想されたであろう。

実施例19

この一連の試験において、種々のpHレベルにおけるヒドロキシルアミン硝酸塩の有効性を3000 ÅのスパッタリングされたCu及び300 ÅのTi付着層を有するウエハのエッチングについて試験した。装置は実施例1に使用したものであった。その溶液は176重量部のDI水中に24重量部の82重量%のヒドロキシルアミン硝酸塩を含んでいた。pHを遊離塩基としての少量のヒドロキシルアミンで調節した。ヒドロキシルアミン遊離塩基は20重量部の市販の約50重量%のその水溶液及び80重

量部の脱イオン水を含んでいた。また、80重量部の25重量%の水酸化アンモニウム水溶液及び120重量部の脱イオン水を含む水酸化アンモニウム溶液を使用した。

或る間隔後に、ウェハを脱イオン水ですすぎ、窒素で乾燥させた。次いでウェハを計量した。別のブランクTiウェハを10重量%の H_2O_2 溶液中でエッチングして夫々の3インチウェハについてCuの量を測定した。得られた結果を下記の表に示す。

| 化学液 | pH | エッチング速度 ($\text{\AA}/\text{分}$) |
|------------------|------|-----------------------------------|
| ヒドロキシルアミン硝酸塩 | 3 | 120 |
| ヒドロキシルアミン硝酸塩 | 4 | 150 |
| ヒドロキシルアミン硝酸塩 | 5 | 600 |
| ヒドロキシルアミン (遊離塩基) | 11.7 | 75 |
| 水酸化アンモニウム | 12.7 | 100 |

Cu金属は9より上のpHで無機アミン及び有機アミンでエッチングされることが公知である。また、Cu金属は非常に低いpH (3未満) でエッチングされることが知られている。上記結果は全く驚くべきである。何となれば、有意なエッチング速度がpH5で見られたからである。

本発明の更に別の局面において、良好なCMP プロセス結果を示したその他の化学液はヒドロキシルアミン硝酸塩 (HAN) 及びその他のヒドロキシルアミン塩をベースとしている。HAN による幾つかの実施例の他に、一つの実施例はHAN と組み合わせたクエン酸の使用を調べる。その他の組み合わせはモノ有機酸、ジ有機酸及びトリ有機酸を含み得る。このような酸の例として、酢酸、マロン酸及びクエン酸の夫々が挙げられるが、これらに限定されない。

実施例20

アミン (及びアンモニア化合物) は銅を研磨 (エッチング) するのに中性溶液または塩基性溶液中で更に有効である。幾つかのアンモニウム化合物が低pHで銅を研磨する際に適度に成功しているにすぎない。過酸化水素化学液が低pHで通常

使用される。以下の実施例は、ヒドロキシルアミン硝酸塩（HAN、温和な酸化剤）が銅を有効に研磨することを示す。ヒドロキシルアミン及びその塩はアミンではないが、無機アミン及び有機アミンに見られる NH_2 基を含む。ヒドロキシルアミンの NH_2 基は“アミン”に見られないヒドロキシル(OH 基)に結合されており、その酸化還元電位に影響する。

銅ウエハ(10,000 Å)を種々の期間にわたって攪拌された10%のヒドロキシルアミン硝酸塩溶液（水87.8部中82%のHAN 12.2部）に浸漬することにより、これらの結果を得た。或る期間で、ウエハを除去し、DI水ですすぎ、窒素で乾燥させ、次いで計量したところほぼ0.1mg であった。更なる重量損失がなくなるまで、サンプルグループからの別のウエハをアンモニウムペルオキシ二硫酸塩溶液（10部のペルオキシ二硫酸塩及び90部の水）でエッチングした。重量比を使用して金属損失（Å/分）を測定することが可能であった。ヒドロキシルアミン硝酸塩の結果を同様の条件下で10%の水酸化アンモニウム溶液（水90部中の27%の水酸化アンモニウム10部）と比較した。

| | pH | 除去速度 (Å/分) |
|------------------------|------|------------|
| | 3.1 | 120 |
| | 4.0 | 150 |
| | 5.0 | 600 |
| NH_4OH | 12.7 | 100 |

この実施例は、ヒドロキシルアミン化合物が銅金属を除去し、また明確な最適pHがあることを示す。これが銅をアミンでエッチングするのに最適のpH領域であるとしても、水酸化アンモニウムは最も不十分なエッチング速度を有していた。

実施例21

この実施例において、ヒドロキシルアミン硝酸塩化学液を無スラリー研磨系に使用する。3” 銅ウエハについて33rpmで2 psigの圧力でポリテックスフェルトパッドを備えたロジテックPM5 研磨系(CMPモデル化実験に使用した)を使用した。5%の化学液（6.1 部のHAN と95.9部の水）を50mL/分で研磨テーブルに添加した

。除去速度をウエハの金属膜の厚さを測定するのに使用したフォー・ディメンションズ4点プローブにより測定した。

| pH | 除去速度 (Å/分) |
|-----|------------|
| 4.2 | 18 |
| 6.0 | 218 |

この実施例は、HAN 溶液でpH効果があることを示す。金属膜は非常に明るい仕上げを有していた。

実施例22

この実施例において、2.5%の酸化ケイ素スラリーと混合した10%のヒドロキシルアミン硝酸塩溶液（水87.8部中のHAN 12.2部）をロジテクPM5 研磨系でポリ

テックスパッドとともに使用し、3” 銅ウエハについて33rpmで2psigの圧力であった。その化学液を90mL/分で研磨パッドに添加した。除去速度をウエハの金属膜の厚さを測定するためのフォー・ディメンションズ4点プローブにより測定した。

| pH | 除去速度 (Å/分) |
|-----|------------|
| 2.6 | 1270 |
| 4.0 | 1014 |

この実施例は、酸化ケイ素スラリーの使用が非常に良好な銅除去速度で有効な研磨速度を非常に低いpHにシフトすることを示す。また、この実施例は、HAN 化学液がロジテクモデル化装置でスラリーと良く作用することを示す。金属膜は非常に明るい仕上げを有していた。

実施例23

この実施例において、市販のアルミナスラリーを種々の化学液とともに使用する。3” 銅ウエハについて33rpm で2psigの圧力でロジテクPM5 研磨機でポリテックスパッドとともに使用して、スラリー濃度は2.5 %であった。過酸化水素溶液は水85部と混合された30%のH₂O₂溶液15部を含んでいた。

| | pH | 除去速度 (Å/分) |
|--------------|-----|------------|
| 5 %HAN | 5 | 950+ |
| 5 %HAN | 5 | 950+ |
| 5 %HAN | 6 | 575+ |
| 15% H_2O_2 | 4 | 65 |
| H_2O | 4.8 | 44 |

この実施例は、HAN に関する研磨速度が再現性であり、かつ銅CMP について従来の過酸化水素化学液よりも良好な研磨であることを示す。水実験は、銅研磨速

度が単なるpH効果ではないことを示す。HAN で研磨された金属膜は非常に明るい仕上げを有していたが、過酸化水素で研磨されたウエハは“曇っており”、水で研磨されたウエハはくすんでいた。

実施例24

別の重要な特徴は、スラリー及び化学液が一緒に混合された後の良好な貯蔵寿命である。現在、過酸化水素／スラリー系は、その工業が現在使用の時点でのみスラリーと化学液を混合する程に不安定である。予備混合された過酸化水素／スラリー溶液はわずかに数時間の有益な寿命を有するにすぎない。

この実施例において、0.5 重量%のヒドロキシルアミン硝酸塩溶液（水99.4部中HAN 0.6部）を2.5 %のアルミナスラリーと混合した。マスターバッチをつくり、プラスチック容器中で貯蔵した。次いでその化学液／スラリーのサンプルを或る日数後に除去し、研磨実験に使用した。スラリーのpHは22日の試験中にわずかに4～4.1 の間で変化した。スラリー混合物を3” 銅ウエハについて33rpm で2 psigの圧力でロジテクPM5 研磨機でポリテックスパッドとともに使用した。その化学液を50mL/分で研磨パッドに添加した。除去速度をウエハの金属膜の厚さを測定するためのフォー・ディメンションズ4点プローブにより測定した。

| 日数 | 除去速度 (Å/分) |
|----|------------|
| 0 | 637 |

| | |
|----|------|
| 4 | 1064 |
| 22 | 558 |

約40%だけ増加した4日目の結果を除いて、22日目の結果は、化学液が依然として良好な研磨速度を示していることを明らかに示す。金属膜は非常に明るい仕上げを有していた。

実施例25

別の特徴はウエハについて異なる材料の間の研磨速度の選択性である。全ての材料（金属及びその周囲のIDL層）は同じ速度で研磨されないことが重要である。さもないと、特定の層で停止することが困難であろう。

以下の実施例は銅金属とBPSG膜の間の選択性を示す。この実施例において、0.5重量%のヒドロキシルアミン硝酸塩溶液（水99.4部中HAN 0.6部）を2.5%のアルミナスラリーと混合した。スラリーのpHは4～4.4の間で変化した。そのスラリー混合物を3”銅ウエハについて33rpmで2psigの圧力でロジテックPM5研磨機でポリテックスパッドとともに使用した。その化学液をウエハの金属膜の厚さを測定するための4点プローブに添加し、BPSG膜厚をエリプソメーターにより測定した。

銅膜除去速度は637 Å/分であり、一方、BPSG膜はわずかに37 Å/分で研磨された。Cu対BPSGの選択性は17.2であった。これは、BPSG層に達する時に、研磨プロセスが“停止”することを意味する。何となれば、それは極めて遅い研磨速度を有するからである。

本発明の更なる局面において、銅を研磨する別法はキレート剤（多官能有機酸）と複合ヒドロキシルアミン塩の組み合わせを使用することである。

実施例26

この実施例において、クエン酸の溶液（ヒドロキシルアミンでpH4.2～4.4に調節されたクエン酸8.8部、残部が水である）を種々の濃度のヒドロキシルアミン(HDA)と混合して中性に近いpHを有する溶液を得る。これらの化学液をスラリー磨系に使用した。ロジテックPM5磨系を3”銅ウエハについて33rpm 2psigの圧力でポリテックスフェルトパッドとともに使用した。これらの化学液を20～90mL

／分で研磨テーブルに添加した。除去速度をウエハの金属膜の厚さを測定するためのフォー・ディメンションズ 4 点プローブにより測定した。

| クエン酸溶液の部数 | HDAの部数 | pH | 除去速度 (Å／分) |
|-----------|--------|-----|------------|
| 100 | 0 | 4.2 | 58 |
| 95 | 5 | 6.6 | 64 |
| 90 | 10 | 6.8 | 954 |
| 80 | 20 | 7.0 | 1100 |

この実施例は、pHがわずかに0.4 pH範囲（HDA 塩溶液について）にわたって変化されとしても、クエン酸のヒドロキシルアミン塩の増加に関して、銅エッチング速度に有意な増加があったことを示す。

本発明が十分に説明されたが、多くの変化及び改良が本発明の精神または範囲から逸脱しないでなし得ることが当業者に明らかであろう。

【図 1】

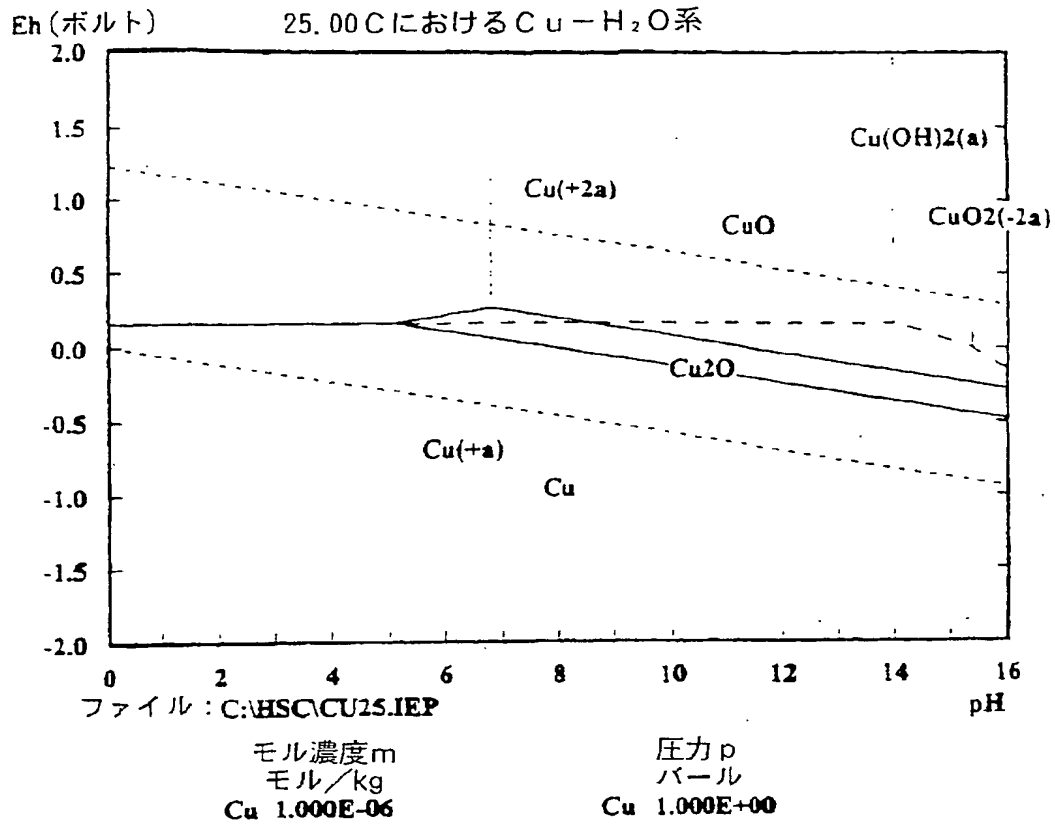


FIG. - 1

【図 2】

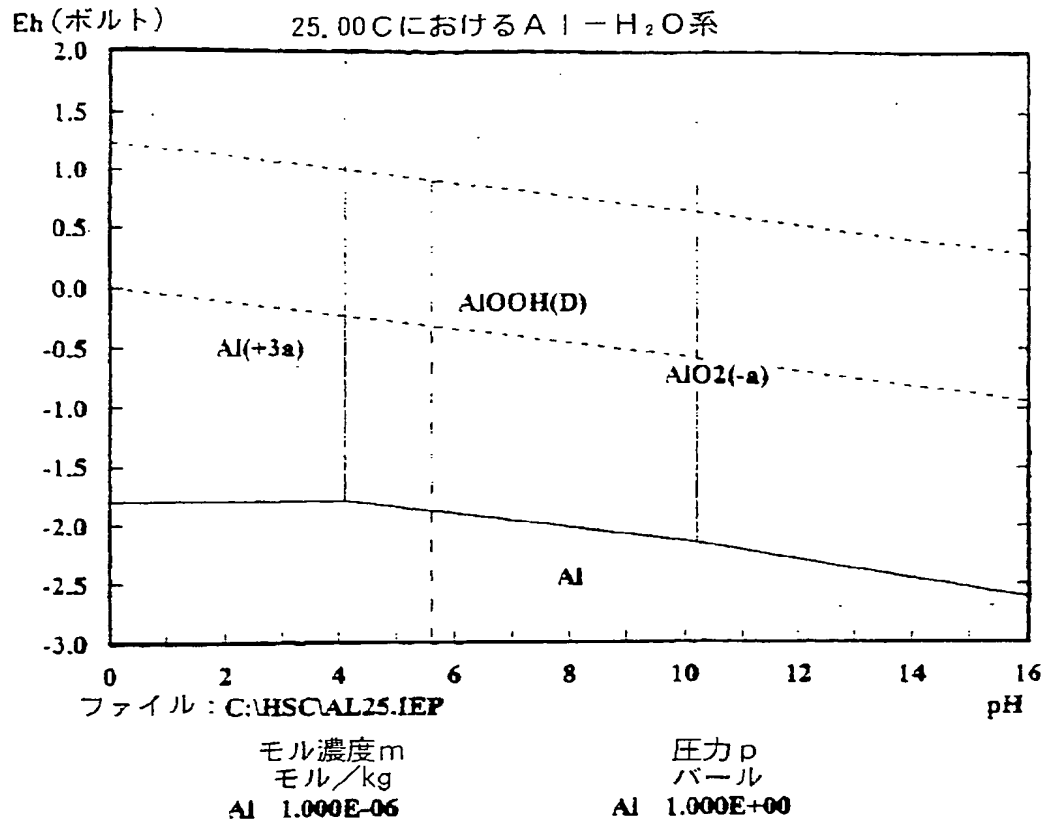


FIG. - 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/12220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : C09K 13/00

US CL : 252/79.1, 79.2, 79.3, 79.4; 216/88, 89, 99, 100, 108

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 252/79.1, 79.2, 79.3, 79.4; 216/88, 89, 99, 100, 108

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS, STN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | US 3,592,773 A (MULLER) 13 July 1971, column 2, lines 66-72 | 1,2,5-7,25-26 |
| Y | US 3,385,682 A (LOWEN) 28 May 1968, column 2, lines 10-25 | 3,4,12,14,15,18,27 |
| Y | US 3,410,802 A (RADIMER) 12 November 1968, column 2, lines 24-25 | 3,4 |
| Y | US 4,724,042 A (SHERMAN) 09 February 1988, abstract | 16-17 |
| Y | US 5,527,423 A (NEVILLE ET AL) 18 June 1996, column 5, lines 32-56 | 8-11 |
| Y | US 3,137,600 A (MARGULIES) 16 June 1964, column 2, lines 45-54 | 19 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underpin the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "A" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "F" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search

14 OCTOBER 1997

Date of mailing of the international search report

12 NOV 1997

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

ANITA ALANKO

Telephone No. (703) 308-0661

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/US97/12220

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | US 4,556,449 A (NELSON) 03 December 1985, column 1, lines 67-68 | 20,24,30 |
| X | JP 52-81,692 A (FUJIMI ABRASIVE MAT) 08 July 1977, abstract | 21-22,28 |
| X,P | US 5,575,837 A (KODAMA ET AL) 19 November 1996, column 3, line 8 | 3,4,15,18,27 |
| A | US 5,340,370 A (CADIEN ET AL) 23 August 1994 | |
| A | US T105,402 A (BASI ET AL) 07 May 1985 | |
| A | US 5,328,553 A (POON) 12 July 1994 | |
| A | US 3,668,131 A (BANUSH ET AL) 06 June 1972 | |

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 マックギー ローレンス
イギリス ジー81 6エイチエス クライ
ドバンク ダントーチャー クレイギー
ー ロード 37

(72)発明者 マロニー ディヴィッド ジョン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94550 リヴァーモア ダナ サークル
818

(72)発明者 ピーターソン マリア ルイーズ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94025 メンロパーク クラウド アベニ
ュー 1212